

AI

DE 29 20 765 B I

51

Int. Cl. 2:

C 12 C 3/00

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Patentamt  
Postfach 10 15 50  
D-5300 Bonn 1  
Telefon (0228) 20 76 51  
Telex 2 501 501

11

# Auslegeschrift 29 20 765

21

Aktenzeichen: P 29 20 765.6-41

22

Anmeldetag: 22. 5. 79

43

Offenlegungstag: —

44

Bekanntmachungstag: 10. 4. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines isomerisierten Hopfenextraktes

71

Anmelder: Müller, Adam, Dr., 8421 St Johann

72

Erfinder: gleich Anmelder

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-OS 28 33 588

DE 29 20 765 B I

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines isomerisierten Hopfenproduktes, wobei  $\alpha$ -Säuren enthaltende Hopfenprodukte, die gemahlene, gequetschte, gepreßte oder geplatze Lupulinkörner enthalten oder in Form von Extrakten vorliegen, mit Adsorptionsmitteln versetzt werden, bei erhöhter Temperatur behandelt werden und das gebildete Isohumulon als trockene Substanz gewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in einem geschlossenen Druckbehälter unter gleichzeitiger Anwendung von  $\text{CO}_2$  bei dessen überkritischer Temperatur und bei 50 bis 600 bar durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 200 bis 350 bar beträgt.

3. Isomerisierter Hopfenextrakt, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 oder 2.

Erfindungsgegenstand ist das im Patentanspruch 1 genannte Verfahren, sowie das im Patentanspruch 3 genannte Produkt.

Bei der Bierbereitung werden zum Bittern des Bieres Hopfen und Hopfenprodukte verwendet. Wesentlicher Träger der Bitterstoffe sind die Alphasäuren, die wichtigsten Bestandteile der Hopfenharze. Die natürlich vorkommenden Alphasäuren sind nicht wasser- oder bierlöslich und werden erst in Form von Iso-Alpha-Säuren in der Würze oder im Bier gelöst. Im allgemeinen erfolgt die Isomerisierung der Alphasäuren zu Iso-Alpha-Säuren während des Kochens der Würze. Die Ausbeute bei dieser Gewinnung der Iso-Alpha-Säuren ist jedoch sehr ungünstig und der Verlust an Bitterstoffen während der Bierbereitung sehr hoch.

Es wurden daher zahlreiche Verfahren entwickelt, die die Aufgabe haben, die Isomerisierung der Alphasäuren zu Iso-Alpha-Säuren außerhalb des Bierbereitungsprozesses durchzuführen. Dazu sind zahlreiche Verfahrensschritte notwendig, die mit stark verdünnten Bitterstofflösungen, teilweise in starken Laugen und auch Säuren, sowie verschiedenen organischen Lösungsmitteln arbeiten.

So ist es bekannt, Iso-Alpha-Säuren nach vorausgehender Extraktion mit organischen und anorganischen Lösungsmitteln unter Abtrennung unerwünschter Begleitsubstanzen in weitgehend reiner Form darzustellen und anschließend dem Bier zuzusetzen. Die Gewinnung der Iso-Alpha-Säuren erfolgt dabei so, daß eine stark verdünnte, alkalische Alphasäurenlösung gekocht und die so gebildeten Iso-Alpha-Säuren mittels flüssig-flüssig Extraktion abgetrennt und eingedampft werden.

Diese bekannten Verfahren sind vielstufig, kostspielig und von geringer Effizienz. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren ist, daß andere, unerwünschte Stoffe gebildet werden, wie z. B. Humulinsäuren, deren Entstehen außerdem auf Kosten der vorhandenen Alphasäuren gehen.

Durch die DE-OS 28 33 588 wurde ein Verfahren zur Präparierung von Hopfen bekannt, das auf weitgehend

trockenem Wege unter Verwendung von 2-wertigen Metalloxiden und Metallhydriden, bei sehr kurzfristiger Druckbehandlung durch Pelletpressen, einen Teil der vorhandenen Alphasäuren in Iso-Alpha-Säuren und auch reduzierte Iso-Alpha-Säuren überführt. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Produkte enthalten noch erhebliche Mengen an Alphasäuren und anderen nicht bierlöslichen Stoffen und müssen daher, wie alle nicht isomerisierten Hopfenprodukte, zur kochenden Würze gegeben werden. Die bekannten Nachteile der Bitterstoffverluste während der Gärung werden dadurch nicht behoben.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Iso-Alpha-Säuren-Produkt in verbesserter Ausbeute, ohne die Nachteile der Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu gewinnen, das nach der Gärung direkt dem Bier zugesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Unter Alphasäuren enthaltenden Hopfenprodukten werden in diesem Zusammenhang alle Produkte verstanden, die Alphasäuren in zugänglicher Weise enthalten. Als nicht zugänglich werden hierbei die in Hopfendolden enthaltenen Lupulinkörner mit unverletzter Cuticula sowie unverletzte Lupulinkörner selbst, verstanden.

Als zugänglich werden Alphasäuren bezeichnet, sobald die Lupulinkörner des Hopfens in zerquetschter, vermahlener oder gepreßter Form wie z. B. in Form von Hopfenpulver oder Pellets oder nach Behandlung mit Wasser oder Wasserdampf in geplattem Zustand vorliegen.

Zugänglich sind die Alphasäuren besonders dann, wenn sie in Form von Extrakten wie z. B. durch organische Lösungsmittel gewonnenen Extrakten oder durch flüssige oder fluide  $\text{CO}_2$  gewonnenen Extrakten vorliegen.

Wird der Extrakt durch  $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel bei unterkritischer Temperatur und überkritischem Druck hergestellt, dann erhält man den besonderen Vorteil, daß das erhaltene Iso-Produkt praktisch keine unerwünschten Nitrate enthält.

Der ungewöhnlich hohe und unerwünschte Nitratgehalt in Hopfen und Hopfenprodukten wird dann bis auf geringe Reste eliminiert, wie nachfolgende Zahlen zeigen:

Der Nitratgehalt von 100 g Produkt beträgt durchschnittlich bei

50 Hopfen (Hallertau mittelfrüh Ernte 77)	900 mg
Hopfenextrakt	
Dichlormethan-Extrakt + Wasserextrakt,	
Mischungsverhältnis 1 : 1	1200 mg
reguläres Hopfenpulver	850 mg
55 lupulinangereichertes Hopfenpulver	550 mg
reiner Harzextrakt (Hexan-Extrakt)	200 mg
$\text{CO}_2$ Hopfen-Extrakt,	
hergestellt mit überkritischer $\text{CO}_2$	
(überkritisch bezogen auf Druck	
und Temperatur)	180 mg
$\text{CO}_2$ Hopfen-Extrakt	
hergestellt mit unterkritischer $\text{CO}_2$	
(unterkritisch in bezug auf Druck	
und Temperatur)	160 mg
65 Hopfen-Extrakt,	
hergestellt mit $\text{CO}_2$ (unterkritisch	
in bezug auf Temperatur, überkritisch	
in bezug auf Druck)	15 mg

ORIGINAL INSPECTED

Die Nitratbestimmung erfolgte dabei nach Postel (Brauwissenschaft 1976, S. 39 bis 43).

Adsorptionsmittel im Sinne dieser Erfindung sind alle gebräuchlichen Adsorbentien wie z. B. Aktivkohle, aktiviertes Aluminiumoxid, Bleicherde, Bentonit, Kieselgel, Kieselgur etc. Ferner die zur Isomerisierung der Alphasäuren bekannten Alkali- und Erdalkalisalze bzw. Oxide, die durch Adhäsion an den zugänglichen Alphasäuren gestgehalten werden. Hierzu gehören insbesondere  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , Calcium- und Magnesiumoxid.

Adsorptionsmittel im Sinne dieser Erfindung sind auch die als Reduktionsmittel wirkenden Hydride wie z. B. Natriumborhydrid, Kaliumborhydrid, Calciumhydrid oder Magnesiumhydrid, die ebenfalls zunächst durch Adhäsion an den zugänglichen Alphasäuren festgehalten werden.

Unter erhöhter Temperatur soll eine Arbeitstemperatur im Druckbehälter von über  $33^\circ\text{C}$  verstanden werden. Bessere Ausbeuten erhält man mit Temperaturen über  $80^\circ\text{C}$ , zweckmäßig zwischen 90 und  $110^\circ\text{C}$ .

Die Isomerisierung selbst ist bereits mit Drucken von mehr als 50 bar durchführbar, jedoch empfehlen sich Drucke zwischen 200 und 350 bar. Die durchgeführten Versuche zeigten, daß auch bei Drucken von 600 bar noch gute Ergebnisse erzielt werden, jedoch ist ein Arbeiten bei solchen Drucken verhältnismäßig kostspielig.

Eine besondere Ausführung der Erfindung besteht darin, die isomerisierten Alphasäuren zu reduzieren, um diese reduzierten Iso-Alpha-Säuren zur Herstellung von lichtbeständigem Bier zu verwenden.

Im einzelnen wird das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt:

Zunächst erfolgt das Vermischen oder Verreiben der in zugänglicher Form vorliegenden Alphasäuren in den weiter unten beschriebenen Gewichtsverhältnissen mit einem oder mehreren Adsorptionsmitteln.

Je nachdem, in welcher Konsistenz das zugängliche Alphasäuren enthaltende Produkt vorliegt, z. B. bei pulverförmiger Beschaffenheit aller Mischkomponenten wird zweckmäßigerweise eine intensiv arbeitende Mischapparatur verwendet, bei pastöser oder sirupöser Beschaffenheit einer oder mehrerer Mischkomponenten wird eine Knetapparatur zum Verreiben bevorzugt.

Der Feuchtigkeitsgehalt der einzelnen Mischkomponenten, worunter auch der Gehalt an Lösungsmittelresten zählt, kann von 0% bis zum jeweiligen Eigengewicht der verwendeten Substanzen schwanken, d. h. das Gewicht der Feuchtigkeit kann gleich dem Gewicht der Substanz sein, und eine Größe bis zum Gesamtgewicht der jeweiligen Mischung (bezogen auf Trockensubstanz) haben.

Das Mischungsverhältnis der verwendeten Adsorptionsmittel zu den zugänglichen Alphasäuren liegt in der Größenordnung zwischen 1 : 0,01 bis 1 : 10, d. h. auf 1 Gewichtsanteil Adsorptionsmittel entfallen 0,01 bis 10 Teile zugänglicher Alphasäuren. Besonders zweckmäßig ist ein Anteilsverhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 1, wobei sämtliche Mengenangaben auf Trockensubstanz bezogen sind.

Das Gemisch aus Adsorptionsmitteln und zugänglichen Alphasäuren wird in einen Druckbehälter eingefüllt und mindestens 5 Minuten bis zu mehreren Stunden im geschlossenen Behälter mit  $\text{CO}_2$  bei einem Druck von mehr als 50 bar und einer Arbeitstemperatur von über  $33^\circ\text{C}$  behandelt.

Die Behandlungszeit im geschlossenen Druckbehälter

ist abhängig von der eingesetzten Menge zugänglicher Alphasäuren und der Durchflußmenge an  $\text{CO}_2$ . Die Behandlungszeit ist ferner abhängig von der Art der Vorbehandlung der zugänglichen Alphasäuren. So verläuft z. B. die Isomerisierung im geschlossenen Druckbehälter unter sonst gleichen Bedingungen aus den mit  $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel hergestellten Hopfenextrakten wesentlich schneller als die von Hopfenpulvern oder Pellets.

Die erfindungsgemäße Behandlung eines Gemisches aus Adsorptionsmitteln und zugänglichen Alphasäuren im geschlossenen Druckbehälter wird hier als »trockene Behandlung«, im Gegensatz zu den bekanntgewordenen Isomerisierungsverfahren, bei denen im allgemeinen in stark verdünnten Lösungen gearbeitet wird, bezeichnet.

Diese trockene Behandlung schließt Feuchtigkeitsgehalte der Mischkomponenten von 0% bis zum Eigengewicht der verwendeten Substanzen (bezogen auf Trockensubstanz) mit ein.

Es war überraschend festzustellen, daß nach dem Verfahren der Erfindung mit  $\text{CO}_2$  nicht etwa die Isolierung einzelner Bestandteile wie z. B. Alphasäuren,  $\beta$ -Säuren etc. aus Hopfenprodukten erfolgte, sondern eine echte chemische Umsetzung, wie die der Isomerisierung der Alphasäuren, gelungen ist.

Sehr anschaulich stellt sich dieser Isomerisierungsvorgang durch  $\text{CO}_2$  gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, die sich ganz anders als flüssige  $\text{CO}_2$  verhält, an folgenden Merkmalen dar:

Während z. B. unter den für die Isomerisierung mit  $\text{CO}_2$  ungünstigen Bedingungen wie etwa geringer Druck im Druckbehälter (unter 50 bar) und niedriger Temperatur (unter  $30^\circ\text{C}$ ) bei sonst gleichen Ausgangssubstanzen die Alphasäuren durch das flüssige  $\text{CO}_2$  im Extraktionsbehälter gelöst und durch Druckreduzierung im Entspannungsbehälter wieder ausgefällt werden, findet bei Verwendung von unter erfindungsgemäßen Bedingungen stehender  $\text{CO}_2$  nahezu keine Lösung, kein Transport und keine Wiederausfällung der Iso-Alpha-Säuren im Entspannungsbehälter statt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Iso-Alpha-Säuren verbleiben im Extraktionsbehälter und werden nach Beendigung der Isomerisierung dort als trockene Substanz entnommen, die in der Regel die in den trockenen Substanzen enthaltene Feuchte hat.

Beim Arbeiten unter nicht optimalen Isomerisierungsbedingungen kommt es vor, daß neben den gebildeten Iso-Alpha-Säuren im Extraktionsbehälter ein geringer Anteil Alphasäuren und andere Hopfenharze in  $\text{CO}_2$  gelöst und in den Entspannungsbehälter transportiert und dort ausgefällt werden. Diese Hopfen-Bitterstoffe enthalten praktisch keine Iso-Alpha-Säuren, sie sind keinesfalls verloren, sondern stehen für die nächste Isomerisierung wieder vollständig zur Verfügung.

Die dem Druckbehälter entnommenen Iso-Alpha-Säuren können, sofern als Ausgangsprodukt reiner Hopfenharzextrakt wie er z. B. durch die  $\text{CO}_2$  Extraktion gewonnen wird, mit den Adsorbentien Aktivkohle, aktiviertes Aluminiumoxid, Bleicherde, Bentonit, Kieselgel oder Kieselgur in pulverisierter, granulierter oder pelletierter Form direkt dem fertigen Bier zugesetzt werden.

Sodern als Adsorbentien Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle und als Reduktionsmittel die oben definierten Hydride in Kombination mit nicht reinen Harzextrakten wie z. B. Hopfenextrakten, hergestellt

mit organischen Lösungsmitteln, oder Hopfenpulver als Ausgangsprodukte zur Isomerisierung verwendet wurden, ist eine Nachreinigung der gewonnenen Roh-Isohumulone zweckmäßig. Diese Nachreinigung kann mit Hilfe bekannter Methoden der Gel- bzw. Ionenaustauscher-Chromatographie erfolgen und das gereinigte Isohumulon kann direkt, oder nach Vermischen mit bekannten Adsorptionsmitteln wie z. B. Bentonit, Bleicherde, Kieselgel oder Kieselgur, gegebenenfalls in Form von Granulaten oder Pellets, dem fertigen Bier zugesetzt werden.

Überraschend an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist einerseits die ungewöhnlich hohe Ausbeute an Iso-Alpha-Säuren im isomerisierten Extrakt, die unter günstigen Verfahrensbedingungen bis zu 96% betragen kann. Hinzu kommt eine optimale Ausnutzung dieses Iso-Extraktes bei der Bitterung des Bieres von über 90%, d. h. die Ausnutzung der Alphasäuren vom Harzextrakt bis zum fertigen Bier beträgt mehr als 86%. Entsprechend der deutschen Patentanmeldung P 28 27 002 beträgt die durchschnittliche Alphasäuren-Ausbeute eines mit CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel gewonnenen Extraktes 96,5% (Durchschnitt aus den Beispielen 1 bis 3). Dementsprechend ist die Alphasäuren-Ausnutzung vom Hopfen bis zum fertigen Bier 86%.

Eine weitere Überraschung gab die Feststellung, daß während der Druckbehandlung und Isomerisierung durch das CO<sub>2</sub> unerwünschte Bestandteile des Ausgangsproduktes, wie z. B. hochmolekulare Ester und Wachse gelöst und während der Extraktion durch die Kohlensäure ausgetragen werden, wodurch die spätere Reinigung der gewonnenen Roh-Isohumulone wesentlich vereinfacht wird und unerwünschtes Übersäumen des Bieres (Gushing) vermieden wird.

Die wahlweise Herstellung reduzierter Iso-Alpha-Säuren, wie sie unter Verwendung der o. a. Hydride erfolgt, ergab nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise keine weitere Ausbeuteverminderung. Im Gegensatz hierzu wird bei den bekanntgewordenen Verfahren der Hydrierung der Iso-Alpha-Säuren mit Metallhydrid die Effizienz der Iso-Alpha-Säuren um ca. 15% reduziert.

Vermieden wird durch das erfindungsgemäße Verfahren auch der Nachteil, wie er sich bei den bekannten Verfahren der drucklosen Hydrierung darstellt, wo sich nichtbitternde, sogenannte Carson-Isohumulone bilden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auftreten.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung erläutert, die schematisch eine Anlage zur Herstellung eines isomerisierten Hopfenextraktes darstellt:

Im linken Teil der Anlage wird ein CO<sub>2</sub>-Extrakt hergestellt, während sich der rechte Teil auf die Isomerisierung der Alpha-Säuren bezieht. Durch den Trichter 1 werden die Hopfenprodukte eingegeben und anschließend in einer Zerkleinerungsvorrichtung 2, beispielsweise einer Hammermühle, so weit zerkleinert, daß die Cuticula der Lupulinkörner aufgerissen und das Lupulin frei zugänglich wird. Die so bearbeiteten Hopfenprodukte werden dann über eine Schleuse 3 in ein Reaktionsgefäß 4 eingeleitet. Bei diesem Reaktionsgefäß handelt es sich um einen geschlossenen Hochdruckbehälter, der für hohe Drucke ausgelegt ist. In dem Behälter ist noch ein Filter 5 vorgesehen sowie eine Abzugsleitung 6, die durch ein Ventil 7 verschlossen ist und die Entnahme der extrahierten Hopfenrückstände ermöglicht. Wenn kontinuierlich gearbeitet wird,

kann dieses Ventil 7 als Druckschleuse ausgebildet sein. Diesem Hochdruckbehälter 4 wird CO<sub>2</sub> von einem Vorratsbehälter 8 zugeführt und dabei in einem Kompressor 9 auf den gewünschten Arbeitsdruck gebracht und über ein Ventil 10 in den Reaktionsbehälter 4 eingeleitet. Das mit Alpha-Säuren angereicherte CO<sub>2</sub> wird dann über ein Entspannungsventil 11 vom Reaktionsbehälter 4 in den Entspannungsbehälter 12 eingeleitet.

In diesem Entspannungsbehälter 12 fällt der Alpha-Säuren enthaltende Extrakt aus, der dann durch die Leitung 13 abgezogen wird. Das entspannte CO<sub>2</sub> wird in einer an sich bekannten Einrichtung 14 gereinigt und regeneriert und dann über ein Ventil 15 wieder dem Kreislauf zugeführt. Der Alpha-Säuren enthaltende Extrakt, der durch die mit einem Ventil 16 versehene Leitung 13 aus dem Entspannungsbehälter 12 abgezogen wird, wird einer Mischeinrichtung 17 zugeleitet, in die außerdem noch, wie durch den Pfeil 18 angedeutet, ein oder mehrere Adsorptionsmittel und gewünschtenfalls Metallhydride zugesetzt werden. In der Mischeinrichtung 17 wird das Gut trocken gemischt und dann über die Leitung 20, die mit einem Ventil 21 versehen ist, dem Reaktionsbehälter 19 zugeführt, der ebenso wie der Reaktionsbehälter 4 als Hochdruckbehälter ausgeführt ist. In diesem Reaktionsbehälter erfolgt die Isomerisierung unter hohem CO<sub>2</sub>-Druck, wobei das CO<sub>2</sub> dem Vorratsbehälter 8 entnommen und in einem Kompressor 22 auf Druck gebracht und dann über die Leitung 23 und das Ventil 24 dem Reaktionsbehälter 19 zugeleitet wird. Der isomerisierte Extrakt wird dann über eine Schleuse 25 abgezogen und in ein Abfüllgefäß 26 gebracht. Gegebenenfalls wird der entnommene Extrakt bei 27 mittels Gelfiltration oder Behandlung mit einem Ionenaustauscherharz gereinigt. Von dem Reaktionsbehälter 19 führt eine Leitung 28 über ein Entspannungsventil 29 in einen Entspannungsbehälter 30, in dem die nichtisomerisierten Anteile ausfallen. Diese iso-alpha-freien Bestandteile werden dann über die Leitung 31 wieder dem Mischer 17 zugeführt und die entspannte Kohlensäure wird über die Leitung 32 und das Ventil 33 im Kreislauf dem Vorrat 8 zugeführt.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

100 g Hopfen-Harzextrakt, gewonnen durch Extraktion mit CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel (Alphasäuregehalt 44,3 g, bezogen auf wasserfreie Substanz) werden mit 443 g Bentonit (wasserfrei) in einer Knetapparatur intensiv vermischt.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung beträgt 5,2%. Dieses Gemisch wird 1 1/2 Stunden lang in einem geschlossenen Hochdruckbehälter bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 90°C mit fluider CO<sub>2</sub> behandelt. Die Durchflußmenge an CO<sub>2</sub> beträgt 8 kg/h.

Nach Beendigung des Versuches werden im Entspannungsbehälter 0,5 g Hopfen-Harzextrakt, bezogen auf wasserfreie Substanz, gefunden.

Der Iso-Alpha-Säuregehalt des Extraktes im Entspannungsbehälter ist 0%. Im Reaktionsbehälter werden 42,1 g Iso-Alpha-Säuren an Bentonit gebunden festgestellt (bezogen auf wasserfreie Substanz).

Das entspricht einer Ausbeute von 95,03% für die im Reaktionsbehälter reagierenden Alphasäuren und bezogen auf die wieder zu verwendenden Alphasäuren im Entspannungsbehälter 96%.

## Beispiel 2.

100 g Hopfen-Harzextrakt, gewonnen durch Extraktion mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Alphasäuregehalt 42,1 g bezogen auf wasserfreie Substanz) werden mit 21 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei) und 21 g Natriumborant (wasserfrei) in einer Knetapparatur intensiv vermischt.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung beträgt 12,4%. Das Gemisch wird 30 min lang in einem geschlossenen Hochdruckbehälter bei einem Druck von 65 bar und einer Temperatur von 98°C mit fluider  $\text{CO}_2$  behandelt. Die Durchflußmenge an  $\text{CO}_2$  beträgt 4 kg/h.

Nach Beendigung des Versuches wird im Entspannungsbehälter kein Hopfen-Harzextrakt gefunden.

Im Reaktionsbehälter werden 39,8 g Iso-Alphasäuren (wasserfrei) festgestellt, die an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Natriumborant gebunden sind. Die Ausbeute an Roh-Iso-Alphasäuren beträgt 94,5%.

Die Reinigung dieser Roh-Iso-Humulone erfolgt nach bekannten Methoden mit Hilfe der Ionen-Austauscher-Chromatographie.

Die Bestimmung der Alphasäuren und Iso-Alphasäuren erfolgte mit Hilfe der von Otter-Silvester-Taylor beschriebenen Methode (J. Inst. Brewing 1972, 78 57).

## Beispiel 3

250 mg Iso-Alphasäuren, gebunden an Bentonit, hergestellt nach den Bedingungen entsprechend Versuch 1, werden zu 10 Liter Bier, das eine Grundbittere von 12 ppm hat, zugegeben. Nach kurzem Umrühren und einer Einwirkungszeit von 15 Stunden wird das Bier filtriert.

Die gemessene Bierbittere des filtrierten Bieres beträgt jetzt 35,3 ppm.

Das Bier ist geschmacklich einwandfrei, zeigt keine Zunahme der Trübungswerte und kein unerwünschtes Übersäumen (Gushing) beim Öffnen der Behälter.

Besonders vorteilhaft in bezug auf gleichmäßige Verteilung der zugesetzten Iso-Alphasäuren im Bier erwies sich die erfindungsgemäße Bindung der Iso-Alphasäuren an Adsorptionsmittel wie z. B. Bentonit.

---

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

---

